

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

(45)発行日 平成10年(1998)1月28日

(24)登録日 平成9年(1997)10月9日

(51)IntCl<sup>6</sup>  
C 08 F 283/01  
299/02  
C 09 D 167/06

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 08 F 283/01  
299/02  
C 09 D 167/06

技術表示箇所

第2705916号

(21)出願番号 特願平7-80617  
(22)出願日 平成7年(1995)4月5日  
(65)公開番号 特開平8-41141  
(43)公開日 平成8年(1996)2月13日  
(31)優先権主張番号 138,406  
(32)優先日 1987年12月28日  
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73)特許権者 593153819  
ピービージー インダストリーズ、イ  
ンコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア  
15272 ピツバーグ、ワン ピービ  
ージー ブレイス(番地なし)  
(72)発明者 チャールズ プレア フリードランダー  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア  
15116 グレンショー、ウィレット ロ  
ード 211  
(72)発明者 デビッド アーサー ディール  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア  
15237 ピツバーグ、ニコルズ ロー  
ド 310  
(74)代理人 弁理士 山本 秀策  
審査官 松井 佳章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不飽和ポリエステルおよび少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物に基づく放射線硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルエーテル基含有不飽和ポリエステルを含有する液状放射線硬化性組成物であって、該ビニルエーテル基含有不飽和ポリエステルが、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される不飽和ポリエステル成分の構造中にビニルエーテル成分が組み込まれた構造である、液状放射線硬化性組成物。

【請求項2】 前記組成物の $25.4\mu m$ (1ミル)厚の湿潤フィルムが、0.5~5メガラドの電離放射線にさらした場合に、あるいは前記組成物がさらに光開始剤を含有している場合には該光開始剤含有組成物の $25.4\mu m$ (1ミル)厚の湿潤フィルムを、その表面から $10.16cm$ (4インチ)の距離に位置する $2.54cm$ (1インチ)当り20ワットで作動する4個またはそれより少ない中圧水銀灯

下で、 $6.096m$ (20フィート)/分またはそれ以上の速度で通過させることによって紫外光にさらした場合に、空気中で、その厚み全体にわたって架橋し、不粘着状態となる、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記ビニルエーテル基の炭素-炭素二重結合の当量の、前記不飽和ポリエステル成分の炭素-炭素二重結合の当量に対する比率が、0.1:1.0~1.5:1.0の範囲にある、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 光開始剤を含有する、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 熱重合抑制剤を含有する、請求項3に記載の組成物。

【請求項6】 前記不飽和ポリエステル成分が、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合に、800~50,000の範囲のピーク分子量を有する

不飽和ポリエステルポリマーを包含する、請求項3に記載の組成物。

【請求項7】 前記ビニルエーテル基の炭素-炭素二重結合の当量の、前記不飽和ポリエステル成分の炭素-炭素二重結合の当量に対する比率が、0.25:1.0~1.1:1.0の範囲にある、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 前記不飽和ポリエステル成分が、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合に、1,200~5,000の範囲のピーク分子量を有する不飽和ポリエステルポリマーを包含する、請求項6に記載の組成物。

【請求項9】 前記ビニル基含有不飽和ポリエステルが、不飽和ポリエステル-ウレタンポリマー、不飽和ポリエステル-ウレタンオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 前記ビニルエーテル基含有不飽和ポリエステルが、ヒドロキシ官能性ビニルエーテルとジイソシアネートとから形成される半キャップ化イソシアネット付加物のイソシアネット基と不飽和ポリエステルポリオールのヒドロキシル基との反応によって得られる、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 (A) 請求項1から10のいずれか1項に記載の液状放射線硬化性組成物のフィルムを基材に塗布すること、および

(B) 該フィルムを電離放射線および/または紫外光にさらすことによって、フィルムの厚み全体にわたって該組成物を硬化させて不粘着状態にすること、を包含する、塗装方法。

【請求項12】 液状放射線硬化性組成物から形成された硬化フィルムを有する塗装された基材であつて、該液状放射線硬化性組成物が、ビニルエーテル基含有不飽和ポリエステルを含有し、該ビニルエーテル基含有不飽和ポリエステルが、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される不飽和ポリエステル成分の構造中にビニルエーテル成分が組み込まれた構造であり、該硬化フィルムが、該不飽和ポリエステル成分のエチレン性不飽和と、該ビニルエーテル成分のビニル不飽和基との反応により架橋している、塗装された基材。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液状の放射線硬化性組成物、詳しくは、不飽和ポリエステル成分を、少なくとも、二個のビニルエーテル基を含有する化合物と組合させて含有させた塗料組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 不飽和ポリエステルを含有する放射線硬化性塗料組成物の用途は、不飽和ポリエステルを含有す

る公知の組成物の、空気中における、放射線による硬化の速度と、放射線による硬化度とによって制限されている。例えば、スチレンを用いて硬化させる公知の不飽和ポリエステルの液状フィルムは、硬化させる為には、一般に10~20メガラードの線量の電離放射線(電子ビーム)を必要とし、または化学線(紫外光)を用いて硬化する際には、湿潤フィルム表面から約4インチの距離に位置する、200ワット/インチで作動する中圧水銀ランプの紫外光(UV)にさらした場合、一般に、5~10フィート/分/ランプの速度で硬化する。また、かような公知の組成物は、表面の硬化特性に欠陥が見られる傾向がある。

【0003】 本発明の主な目的は、不飽和のポリエステルポリマーと不飽和のポリエステルオリゴマーに基づく液状組成物の放射線硬化性を改良することである。本発明の他の目的は以下の説明で明らかになるであろう。

##### 【0004】

【発明の要旨】 本発明は、(A) 不飽和ポリエステル成分と、(B) 未重合の共硬化性ビニルエーテル化合物成分とを含有する液状放射線硬化性組成物であつて、該不飽和ポリエステル成分が、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物を包含し、該ビニルエーテル化合物成分が、該不飽和ポリエステル成分とは独立して存在するか、または該不飽和ポリエステル成分の構造に組込まれて存在するかのいずれかであり得、そして該ビニルエーテル化合物成分が、1分子当たり平均して少なくとも2個のビニルエーテル基を有する、液状放射線硬化性組成物に関する。

【0005】 また本発明は、本発明の液状放射線硬化性組成物のフィルムを基材に塗布し、このフィルムを、電離放射線および/または紫外光にさらすことによって、該組成物を硬化させて、フィルムの厚み全体に渡って不粘着状態にすることを包含する塗装方法に関する。

##### 【0006】

【発明の構成】 本発明の液状放射線硬化性組成物は、(A) 不飽和ポリエステル成分と、(B) 未重合の共硬化性ビニルエーテル化合物成分とを含有する液状放射線硬化性組成物であつて、この不飽和ポリエステル成分は、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物を包含し、このビニルエーテル化合物成分は、この不飽和ポリエステル成分とは独立して存在するか、またはこの不飽和ポリエステル成分の構造に組込まれて存在するかのいずれかであり得、そしてこのビニルエーテル化合物成分は、1分子当たり平均して少なくとも2個のビニルエーテル基を有する。

【0007】 好適な実施態様においては、上記組成物の1ミル厚の湿潤フィルムは、0.5~5メガラードの電離放射線にさらした場合に、あるいは上記組成物がさらに光開始剤を含有している場合にはこの光開始剤含有組成物

の1ミル厚の潤滑フィルムを、その表面から4インチの距離に位置する1インチ当り200ワットで作動する4個またはそれより少ない中圧水銀灯下で、20フィート／分またはそれ以上の速度で通過させることによって紫外光にさらした場合に、空気中で、その厚み全体にわたって架橋し、不粘着状態となる。

【0008】好適な実施態様においては、上記ビニルエーテル基の炭素一炭素二重結合の当量の、上記ポリエステルの炭素一炭素二重結合の当量に対する比率は、0.1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 の範囲にある。

【0009】好適な実施態様においては、上記組成物は、光開始剤を含有する。

【0010】好適な実施態様においては、上記組成物は、熱重合抑制剤を含有する。

【0011】好適な実施態様においては、上記不飽和ポリエステル成分は、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合に、800 ~ 50,000の範囲のピーク分子量を有する不飽和ポリエステルポリマーを包含する。

【0012】好適な実施態様においては、上記ビニルエーテル基の炭素一炭素二重結合の当量の、上記ポリエステルの炭素一炭素二重結合の当量に対する比率は、0.25 : 1.0 ~ 1.1 : 1.0 の範囲にある。

【0013】好適な実施態様においては、上記不飽和ポリエステル成分は、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合に、1,200 ~ 5,000 の範囲のピーク分子量を有する不飽和ポリエステルポリマーを包含する。

【0014】好適な実施態様においては、上記不飽和成分は、不飽和ポリエステルウレタンポリマー、不飽和ポリエステルウレタンオリゴマー、またはそれらの混合物からなる。

【0015】好適な実施態様においては、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物を包含する上記不飽和成分は、上記ビニルエーテル化合物成分と独立して存在する。

【0016】本発明の塗装方法は、(A) 不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物からなる不飽和成分と、この不飽和成分とは独立して存在しているか、またはその構造に組込まれているビニルエーテル化合物成分とを含有し、このビニルエーテル化合物成分が、1分子当り平均して少なくとも2個のビニルエーテル基を有する、液状放射線硬化性組成物のフィルムを基材に塗布すること、および(B) このフィルムを電離放射線および/または紫外光にさらすことによって、フィルムの厚み全体にわたってこの組成物を硬化させて不粘着状態にすること、を包含する。

【0017】好適な実施態様においては、上記ビニルエーテル基の炭素一炭素二重結合の当量の、上記ポリエス

テルの炭素一炭素二重結合の当量に対する比率は、0.1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 の範囲にある。

【0018】好適な実施態様においては、上記組成物は光開始剤を含有する。

【0019】好適な実施態様においては、上記組成物は熱重合抑制剤を含有する。

【0020】好適な実施態様においては、上記不飽和ポリエステル成分は、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合、800 ~ 50,000の範囲のピーク分子量を有する不飽和ポリエステルポリマーを包含する。

【0021】好適な実施態様においては、上記ビニルエーテル基の炭素一炭素二重結合の当量の、上記ポリエステルの炭素一炭素二重結合の当量に対する比率は、0.25 : 1.0 ~ 1.1 : 1.0 の範囲にある。

【0022】好適な実施態様においては、上記不飽和ポリエステル成分は、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィで測定した場合に、1,200 ~ 5,000 の範囲のピーク分子量を有する不飽和ポリエステルポリマーを包含する。

【0023】好適な実施態様においては、上記不飽和成分は、不飽和ポリエステルウレタンポリマー、不飽和ポリエステルウレタンオリゴマー、またはそれらの混合物からなる。

【0024】好適な実施態様においては、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物を包含する上記不飽和成分は、上記ビニルエーテル化合物成分とは独立して存在している。

【0025】本発明の基材は、不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物からなる、不飽和ポリエステル成分を含有する硬化フィルムを有する塗布用基材であって、この不飽和ポリエステル成分は、そのエチレン性不飽和基と、上記ビニルエーテル化合物成分のビニル不飽和基との反応により架橋し、このビニルエーテル化合物成分は、架橋反応の前には、この不飽和ポリエステル成分とは独立して存在するか、またはこの不飽和ポリエステル成分の構造に組込まれて存在し、1分子当り平均して少なくとも2個のビニルエーテル基を有する。

【0026】本発明の組成物は、液体状であり、電子ビーム放射線のような電離放射線または紫外光(UV)のような化学線を加えることによって硬化させることができる。該組成物は、ロール塗布法、カーテン塗布法、ドクターブレード塗布法および/または吹付け塗布法のような通常の塗料塗布技術を利用して、基材に塗布することができる。一般に、本発明の組成物は、25°Cにおいて、200 ~ 20,000センチポイズ(cp)、好ましくは200 ~ 4,000 cpの粘度を有する。さらに、本発明の液状組成物中に、不飽和ポリエステル成分と共に存在するビニルエーテル化合物成分の不飽和基は、不飽和ポリエステル成分

の主鎖のエチレン性不飽和基による硬化反応（架橋反応）に利用できる。液状放射線硬化性組成物の不飽和ポリエステル成分は、不飽和のポリエステル樹脂を含んでいる。不飽和（エチレン性不飽和基を有する）ポリエステル樹脂は、不飽和のポリエステルポリマー、不飽和のポリエステルオリゴマーまたはこれらの混合物であつてもよい。例えば、不飽和のポリカルボン酸もしくは酸無水物と多価アルコールとの反応による不飽和ポリエステルの調製法は、当該技術分野ではよく知られている。不飽和ポリエステルの調製法には、バッチ法と連続法がある。本願明細書で用いる“不飽和ポリエステル”という用語は、乾性油変性アルキドのような不飽和アルキド樹脂とは区別する。

【0027】本発明の組成物に用いられる不飽和ポリエステルは、通常、エチレン性不飽和のカルボン酸と有機多価アルコール（有機ポリオール）とのエステル化反応による生成物である。通常、少なくとも酸官能基が2の不飽和カルボン酸、詳しくはジカルボン酸もしくはその酸無水物が出発反応物として利用される。不飽和ジカルボン酸および酸無水物の例には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸が含まれる。無水マレイン酸は、比較的安価であるので、不飽和ポリエステル樹脂の調製に望ましいジカルボン酸成分である。しかし、マレイン酸エステルは、フマル酸エステル（すなわち、マレイン酸のトランス異性体であるフマル酸由來のエステル）程容易には、ビニルエーテルなどの単量体と、共に重合しない。したがって、フマル酸エステルは、本発明の組成物用の不飽和ポリエステルの調製に好ましいものである。

【0028】本発明の組成物の不飽和ポリエステルは、必要に応じて、ポリカルボキシル成分の一部分として飽和のポリカルボン酸を利用して調製することもできる。しかし、本発明に用いる好ましい不飽和ポリエステル樹脂は、典型的には、不飽和ポリカルボン酸もしくはその酸無水物と多価アルコール成分のみを用いて調製される。任意に使用できる不飽和ポリカルボン酸の例には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロルフタル酸、アジピン酸、アゼライイン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、マロン酸、ピメリノ酸、スペリン酸、2,2-ジメチルコハク酸、3,3-ジメチルグルタル酸および2,2-ジメチルグルタル酸が含まれる。勿論、上記酸類の酸無水物もまた、存在する場合、利用することができる。

【0029】不飽和ポリエステル樹脂の調製に適切な有機ポリオールの例には、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリートール、ソリビトール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール

ル、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,2-ビス（ヒドロキシエチル）シクロヘキサンおよび2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートが含まれる。有機ポリオールとしては、ジオールが好ましい。ジエチレングリコールは、容易に入手可能で比較的安価であるため特に好ましい。ヒドロキシリ官能基が2より大きい有機ポリオールが不飽和ポリエステル樹脂の調製に用いられ得るが、不飽和ポリエステル樹脂全体ではなくとも、主要部分は線状の不飽和ポリエステル分子で構成されていることが好ましく、したがってジオールが好ましい。

【0030】本発明の組成物に適切な不飽和ポリエステル樹脂の分子量は、広範囲に変えることができる。しかしこれ一般に、不飽和ポリエステル樹脂は、ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィーで測定して、800～50,000、好ましくは、1,200～5,000のピーク分子量を有する。不飽和ポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分と有機ポリオール成分とを、約1～10時間、約165℃～約250℃に加熱することによって調製されることができ、このエステル化反応中に生じた水は、窒素のような不活性ガスのスパージャーを用いて蒸留して除去される。反応速度を高めるためにエステル化触媒も用いることができる。この目的に対して有用な公知の触媒には、パラトルエンスルホン酸、ブチル錫酸、ジブチル錫オキシドおよびフッ化第一錫が含まれる。

【0031】本発明の放射線硬化性組成物は、ビニルエーテル化合物成分1分子当たり平均少なくとも二個のビニルエーテル基を有するビニルエーテル化合物成分を用いる。該ビニルエーテル化合物成分は、不飽和成分からは分離して存在し得るか、または不飽和成分に組入れられ得る（例えば後記実施例8に例示されている）。ビニルエーテル化合物成分のビニルエーテル基は、不飽和ポリエステルの主鎖中のエチレン性不飽和部分（例えば不飽和ポリエステルの調製に用いられる不飽和カルボン酸の残基によりもたらされる）とは別個のものであり、該エチレン性不飽和部分と、共に硬化可能である。「共に硬化可能」とは、ビニルエーテル基が、本発明の組成物を電離放射線（電子ビーム放射線）および／または紫外光にさらした際に、その不飽和ポリエステル由來のエチレン性不飽和基との反応性を有するということを意味する。本発明の組成物を、紫外光を用いて硬化させる場合、光開始剤および／または光増感剤を、紫外光による硬化の前もしくは同時に本発明の組成物と組合わせるこことは理解されるであろう。

【0032】ビニルエーテル化合物成分及び不飽和ポリエステル成分は、本発明の液状組成物中において、該液状組成物を、例えば電子ビーム放射線もしくは紫外光にさらした場合のよう遊離基による硬化の際に、不飽和ポリエステル成分由來のエチレン性不飽和基と、ビニルエーテル化合物成分由來のビニル不飽和基との反応によ

つて架橋反応を行なう量で用いられる。一般に本発明の組成物において、ビニルエーテル化合物成分由來の炭素一炭素二重結合の当量と、不飽和ポリエステル成分由來の炭素一炭素二重結合の当量との比率は、0.1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 であり、好ましくは0.25 : 1.0 ~ 1.1 : 1.0 である。ほとんどの塗装の場合、上記の、炭素一炭素二重結合の当量の比率は、1 : 1 の比率よりあまり大きくならない方が望ましい。なぜならば、低分子量のビニルエーテルが過剰に存在すると、得られたフィルムを可塑化する傾向があり望ましくないからである。

**【0033】**本発明の一実施例において、ポリエステル構造にビニルエーテル基が組込まれていない不飽和ポリエステル樹脂が、一分子中に少なくとも二個のビニルエーテル基を有する一種以上のビニルエーテル化合物と組み合わせて用いられる。ビニルエーテル化合物が少なくとも二個の反応性ビニルエーテル基を含有しているかぎり、本発明の実施例に、種々のビニルエーテル化合物を利用することができます。

**【0034】**ビニルエーテル化合物の例には、ジー、トリー、もしくはテトラー官能性の有機ポリオール、アセチレンおよび塩基触媒から、高圧下で公知の方法で調製されるビニルエーテルが含まれる。具体例としては、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテルなどがある。

**【0035】**本発明の他の実施例においては、ビニルエーテル化合物成分のビニルエーテル基が不飽和ポリエステル成分の構造に組込まれている。例えばヒドロキシブチルビニルエーテルのようなヒドロキシ官能性ビニルエーテルは、イソホロジイソシアネートのような有機のジイソシアネートと、化学量論的比率（例えば約1:2のmol OH/molNCO比）で反応することが可能で、半キャップ化イソシアネート付加物を生成する。その後、半キャップ化イソシアネートの残りのイソシアネート官能基が、不飽和ポリエステルポリオール（例えば不飽和カルボン酸もしくは酸無水物と過剰のポリオールとの反応によって調製される）によって与えられるヒドロキシ基と反応し、平均して少なくとも二個のビニルエーテル基を不飽和ポリエステル成分の構造に組込むことができる。ヒドロキシ官能性不飽和ポリエステル樹脂の調製に適切な、不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸無水物および有機ポリオールの例には、先に述べたものが含まれる。有機ジイソシアネートの例には、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネートおよびそれらの混合物；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニメタン-2,4'-ジイソシアネートおよびそれらの混合物；パラーフェニレンジイソシアネート；ビフェニルジイソシアネート；3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート；テトラメチレン-1,4-ジイソ

シアネート；ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート；2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート；リシンメチルエステルジイソシアネート；ビス(イソシアネートエチル) フマラート；イソホロンジイソシアネート；エチレンジイソシアネート；ドデカン-1,12-ジイソシアネート；シクロブタン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,3,-ジイソシアネート、シクロメキサン-1,4-ジイソシアネートおよびそれらの混合物；メチルシクロヘキシルジイソシアネート；ヘキサヒドロトルエン-2,4,-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2,6-ジイソシアネートおよびそれらの混合物；ヘキサヒドロフェニレン-1,3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1,4-ジイソシアネートおよびそれらの混合物；ペルヒドロジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ペルヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよびそれらの混合物が含まれる。得られた不飽和ポリエステル成分（ウレタン部分も含有しかつ平均して少なくとも二個のビニルエーテル基を有する）は、通常、未反応のNCO基を含有していない。

**【0036】**任意に、本発明の液状放射線硬化性組成物は、さらに、他のエチレン性不飽和单量体もしくはオリゴマーを含有していてもよい。これらの例には、次のようなものが含まれる。酢酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルおよびブチルビニルエーテルのようない他ビニル单量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ベンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトリオールテトラ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、イソボロニル(メタ)アクリレートならびにテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどのアクリルエステルとメタクリルエステル；ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルの

ような芳香族グリシジルエーテルおよびブタンジオールジグリシジルエーテルのような脂肪族グリシジルエーテル由来の(メタ)アクリレート、具体的には、例えば1,4-ブタンジオールジグリジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレートおよびネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート；ならびに(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-(β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ビス(γ-(メタ)アクリルアミドプロポキシ)エタン、およびβ-(メタ)アクリルアミドエチルアクリレートのようなアクリルもしくはメタクリルアミド。

【0037】本発明の液状組成物は、特に電離放射線および/または紫外光にさらすことによって硬化させるのに適切なものである。

【0038】電離放射線は、空気もしくは水のような通常の物質で構成されている媒体において、直接的もしくは間接的にイオンを生成する為に少なくとも十分なエネルギーを有し、かつ、例えば公知の電子ビーム装置によって生成されるような加速された電子を有する放射線である。本発明の組成物の硬化に電子ビーム装置を用いる場合、加速された電子のエネルギーは、一般に、約100,000 電子ボルト～約300,000 電子ボルトの範囲にある。本発明の組成物を硬化させるための電離放射線のラド量は、放射線硬化性組成物の個々の配合、基材上の塗膜組成物の塗布層の厚さ、組成物の温度などの要因によって変化する。しかし、本発明の組成物の利点は、低線量の電子ビーム放射線によって優れた硬化度が得られるということである。一般に、本発明の組成物1ミル厚の湿潤フィルムは、0.5～5メガラドの電離放射線にさらすことによって、全厚みに渡って空気中で硬化させ、不粘着状態にすることができる。

【0039】約180～約400nmの波長範囲の紫外光を発する適切ないずれの光源からの紫外光放射線でも、本発明の組成物を硬化する為に用いることができる。かような紫外光は、空気もしくは水のような通常の物質からなる媒体中でイオンを生成する為には不充分なエネルギーしか有していないので、紫外光は、非電離放射線と考えられる。紫外光の適切な光源には、一般に知られているように、例えば水銀アーク、カーボンアーク、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、過流プラズマアークおよび紫外線発光ダイオードが含まれる。好ましくは、中圧水銀蒸気式の紫外線発光ランプである。この様なランプは、通常、融解石英の容器を有し、通常、両端に電極を備えたチューブ形状を備えている。本発明の組成物を硬化する為に通常用いられる好ましい中圧水銀灯は、典型

的には、前記チューブの長さの1インチ当たり約200ワットの出力を有する。本発明の組成物の他の利点は、紫外光の比較的低いエネルギーにさらすことにより、空気中で優れた硬化度が得られるということである。一般に、本発明の組成物の1ミル厚の湿潤フィルムは、さらに光開始剤および/または光増感剤のような光硬化促進剤を含有している場合、湿潤フィルムの表面から4インチの距離に位置し、200ワット/インチで作動する4箇所以下の中圧水銀灯下を、20フィート/分の速度で通過させることによって、紫外光にさらすと、その厚み全体に渡って、空気中で硬化させ、不粘着状態にすることができる。紫外光硬化性組成物に使用する光開始剤と光増感剤は、紫外光硬化性組成物の技術分野では一般に知られている。光増感剤の例には、ベンゾフェノン、アントラキノンおよび/またはチオキサンタンが含まれる。光開始剤の例には、イソブチルベンゾインエーテル、ブチルベンゾインエーテルのブチル異性体の混合物、α, α-ジエトキシアセトフェノンおよびα, α-ジメトキシ-α-フェニルアセトフェノンが含まれる。光開始剤と光増感剤の他の例は、米国特許第4,017,652号に記載されている。

【0040】本発明の組成物は、紫外光および/または電離放射線による硬化が特に好ましいが、必要に応じて、熱ラジカル開始剤の存在下で、熱によって硬化させることができる。この開始剤の例としては、不飽和ポリエステル硬化用の一般に知られている熱開始剤があげられ、いくつかの具体例には、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、2,4,-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ビス(p-ブロモベンゾイル)ペルオキシドおよびアセチルペルオキシドのような過酸化物が含まれる。

【0041】必要に応じて、熱重合抑制剤を本発明の組成物に利用してもよい。熱重合抑制剤の例には、ジ-t-ブチルパラクレゾールのようなフェノール化合物および第二級もしくは第三級の窒素原子を有する化合物が含まれる。

【0042】また本発明の組成物は、当該分野で知られている通常の脂肪族と芳香族の溶媒もしくは希釈剤のような溶媒を含有していてもよい。

【0043】必要に応じて、本発明の組成物は、顔料を含有していてもよい。本発明の組成物を紫外光で硬化したい場合は、使用される顔料は、一般に紫外光透過性顔料である。「紫外光透過性」という用語は、その顔料が組成物の紫外光による硬化を実質的に妨害しないという意味で用いられる。紫外光透過性顔料の例には、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、重晶石およびシリカ(SiO<sub>2</sub>)が含まれる。紫外光以外で硬化される塗料組成物の着色に一般に用いられる着色顔料は、通常、紫外光を吸収もしくは遮断し、

その結果、組成物紫外光による硬化を妨害する。したがって組成物をある程度着色したい場合、硬化が紫外光で行われる時には、このような通常の着色顔料は、一般に、限られた量しか使用されない。

【0044】本発明の液状放射線硬化性組成物は、放射線硬化性塗料組成物として特に有用である。この組成物は、種々の基材に用いることができ、例えば、木材、紙、パーティクルボード、チップボード、金属、表面にプライマーを有する金属、ガラス、プラスチックおよびメッキをしたプラスチックに用いることができる。放射線硬化性組成物はいずれの公知の方法でも塗布することができ、例えば、はけ塗布法、浸漬法、ロール塗布法、ドクターブレード塗布法、吹付法、カーテン塗布法などがある。本発明の組成物は、必要に応じて、先に乾燥して溶媒を除去しておいて、次いで、放射線によって硬化させててもよい。

#### 【0045】

【実施例】以下の実施例は、本発明の特質をその好ましい態様で例証するために提示するものである。

【0046】明細書の本文、実施例および特許請求の範囲の本文に用いられている、百分率、比率、および量部は、特に指示がない限りすべて重量基準である。また本願で用いられる「pbw」は「重量部」を意味する。

#### 【0047】実施例1

#### 組成物

- (1) 実施例1の不飽和ポリエステル
- (2) トリアセチレンジカルボン酸ニトリル
- (3)  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン
- (4) ベンゾフェノン

#### 1) 光開始剤 2) 光増感剤

【0051】実施例2の組成物の4試料(2a, 2b, 2cおよび2d試料と称する)および実施例3の2試料(3dおよび3b試料と称する)を、それぞれ5ミルのバーで、フィルドパーティクルボード上に塗布して、厚

#### 試料 硬化条件

- |     |   |
|-----|---|
| 2 a | 窒素中@3MpaのEBT<br>電子ビーム(EB)で硬化。                         |
| 2 b | 窒素中@2MpaのEBT<br>硬化。                                   |
| 2 c | 空気中@3MpaのEBT<br>硬化。                                   |
| 2 d | 空気中@3MpaのEBT<br>硬化後、空気中で紫外光<br>(4灯: 4074-1/分)で<br>硬化。 |

- |     |                             |
|-----|-----------------------------|
| 3 a | 空気中UVで硬化<br>(4灯: 4074-1/分)。 |
| 3 b | 空気中UVで硬化<br>(4灯: 6074-1/分)。 |

本実施例は、本発明の塗料組成物に用いられる不飽和ポリエステル樹脂の調製例を示す。水蒸気蒸留手段と窒素ガスバージャーを備えた反応容器に、1710.9gのマル酸、1107.5gのプロピレングリコール、463.5gのジエチレングリコール、0.65gのメチルp-ベンゾキノン、3.2gのジブチルズズオキシドおよび3.0gのトリフェニルホスフィットを入れた。投入物を徐々に212℃に加熱し、100℃を越えない頂部温度で、水を含有する留出物を合計362ml除去した。得られた生成物は、酸価が8.1で、エチレングリコール、モノエチルエーテル中60重量%固形分で、ガードナー・ホルト・パブル・チューブ粘度がE-1の不飽和ポリエステル樹脂であった。この不飽和ポリエステルを80℃まで冷却し、その温度で、30.0gのN-ヒドロキシエチルエチレンイミンを上記不飽和樹脂に添加した。N-ヒドロキシエチルエチレンイミンは不飽和ポリエステルと反応して、生成物の酸化が3.4まで低下した。

#### 【0048】実施例2および実施例3

これらの実施例は、本発明の二つの塗料組成物の調製例と放射線による硬化の例を示す。

【0049】本発明の二つの塗料組成物を、以下の表1に示す成分を混合して調製した。

#### 【0050】

#### 【表1】

#### 重量(g)

#### 実施例2 実施例3

75.0	75.0
25.0	25.0
0.8	2.0
0.0	2.0

さ2.5ミル(0.064mm)の湿润フィルムを作製した。このフィルムを以下の表2に示すように硬化させた。

#### 【0052】

#### 【表2】

#### 所見

硬質、強韌および高光沢度の幾分もろいフィルムを得た。

硬質、強韌および高光沢度の幾分もろいフィルムを得た。

高光沢度で、全体的な硬化が良好である。フィルム表面がわずかにべつついでいるを得た。

硬質、強韌である。光沢度が低く、初期傷と斑点を有するフィルムを得た。

硬質、強韌および高光沢度の斑点のないフィルムを得た。

硬質、強韌および高光沢度の斑点のないフィルムを得た。

【0053】1) フィルムは、窒素雰囲気中で、合計3メガラドの線量の電子ビームの照射を受けた。

【0054】2) フィルムは、最初に、空气中で合計3メガラドの電子ビーム放射線にさらされ、次いでフィルム表面から4インチの距離にありそれぞれ200ワット/インチで作動する4個の中圧水銀灯下を40フィート/分の速度で通過させて紫外光にさらされた。

【0055】3) フィルムは、フィルム表面から4インチの距離にあり、それぞれ200ワット/インチで作動する4箇の中圧水銀灯下を40フィート/分の速度で通過して紫外光の照射を受けた。

【0056】4) 60フィート/分の速度を用いた以外は、3)に同じ。

【0057】2a, 2b, 2c, 2d, 3aおよび3bの試料のフィルムはすべて、さらに空气中で後硬化処理がなされ、さらに硬質のフィルムが得られたことに留意すべきである。

#### 【0058】実施例4

この実施例は、本発明の塗料組成物および比較対称の塗料組成物に用いる不飽和ポリエステル樹脂の調製例を示す。

#### 組成物

- (1) 実施例4の不飽和ポリエステル
- (2) トリエチレングリコールジビニカルエーテル
- (3) イソブチルベンゾインエーテル<sup>13)</sup>
- (4) ベンゾフェノン<sup>13)</sup>

#### <sup>13)</sup>光開始剤 <sup>23)</sup>光増感剤

【0063】実施例5～7の各組成物のそれぞれ2つの試料（それぞれ5a, 5b, 6a, 6b, 7aおよび7bと称する）を、フィールドパーテイクルボード上に5ミルのペーを用いて塗布して、厚さ2.5ミル（0.064mm）の湿潤フィルムを形成した。得られたフィルムを以下の表4に示すようにして硬化させた。

す。

【0059】水蒸気蒸留手段と窒素ガスパーシャーを備えた反応容器に、1160g（10モル）のフマル酸、1484g（14モル）のジェチレングリコールおよび0.6gのブチル錫酸を入れた。投入物を徐々に209℃に加熱し、水を含有する合計361mlの留出物を、102℃を越えない頂部温度で除去した。得られた生成物は、酸価が3.6；ガードナー・ホルト・バブル・チューブ粘度がZ-；ポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量が4813および多分散性指数が3.18の不飽和ポリエステル樹脂であった。

#### 【0060】実施例5, 6および7

これらの実施例は、本発明の二つの塗料組成物と比較対象の組成物の調製例と放射線硬化を例示するものである。

【0061】本発明の二つの塗料組成物（実施例5と6）および比較対象の塗料組成物（実施例7）を、以下の表3に示す成分を混合して調製した。

#### 【0062】

#### 【表3】

#### 重量(g)

	実施例5	実施例6	実施例7
(1) 実施例4の不飽和ポリエステル	75.0	75.0	0.0
(2) トリエチレングリコールジビニカルエーテル	25.0	25.0	10.0
(3) イソブチルベンゾインエーテル <sup>13)</sup>	0.0	2.0	0.2
(4) ベンゾフェノン <sup>13)</sup>	0.0	2.0	0.2

【0064】

#### 【表4】

試料 硬化条件

5 a 窒素中 3MRのEBで硬化<sup>1)</sup>。

5 b 窒素中 2MRのEBで硬化<sup>2)</sup>。

6 a 空氣中で紫外光(4灯: 40フット/分)を照射して硬化<sup>3)</sup>。

6 b 空氣中で紫外光(4灯: 80フット/分)を照射して硬化<sup>4)</sup>。

7 a 窒素中で3MRのEBで硬化<sup>5)</sup>。

7 b 空氣中で紫外光(4灯: 20フット/分)を照射して硬化<sup>6)</sup>。

所見

非常に硬質で傷がない、高光沢度で、良好なフィルム形状の保持性、全試料中最高の耐グリッタ性(gouge resistance)及び最小の脆性を有するフィルムを得た。

硬質で傷がない、高光沢度と、幾分もろく、かなり良好なフィルム形状の保持性を有するフィルムを得た。

非常に硬質で傷がない、高光沢度と、もろいが優れたフィルム形状の保持性を有するフィルムを得た。

硬質かつ高光沢度で、もろく、フィルム形状の保持性は良好であり、3種類の傷を有するフィルムを得た。

硬化しなかった。湿润状態のままであった。

硬化しなかった。湿润状態のままであった。

【0065】1) フィルムには、窒素雰囲気中で、合計3メガラドの線量の電子ビーム放射線が照射された。

【0066】2) 2メガラドであること以外5 aと同様。

【0067】3) フィルムは、フィルム表面から4インチの距離にありそれぞれ200ワット/インチで作動する4箇の中圧水銀灯を40フィート/分の速度で通過して紫外光の照射を受けた。

【0068】4) 速度が80フィート/分である以外6 aと同様。

【0069】5) 5 aと同様。

【0070】6) 速度が20フィート/分である以外6 aと同様。

**【0071】実施例8**

本実施例は、(a)不飽和ポリエステル樹脂の調製、(b)半キャップ化イソシアネートの調製、(c)1分子当たり平均二個のビニルエーテル基を有する本発明のポリエステルウレタン組成物の調製と放射線硬化を例示する。

【0072】(a)水蒸気蒸留手段と窒素スパージャーとを備えた反応容器に、392.0 g (4.0モル) の無水マレイン酸、636.0 g (6.0モル) のジエチレングリコール、1.0 g のブチル錫酸および0.1 g のメチルヒドロキノンを入れた。投入物を209°Cまで徐々に加熱し、105°Cを越えない頂部温度で、水を含有する合計66mlの留出物を除去した。得られた生成物は、酸価が1.4、ガードナー・ホルト・パブル・チューブ粘度がZ4+, およびヒドロキシル価が158.5の不飽和ポリエステルポリオールであった。

【0073】(b)窒素雰囲気を保持する手段を備えた反

応容器に、常温で、440.0 g (2.0モル) のイソホロジイソシアネートおよび0.7 g の2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールを入れた。投入物を41°Cに加熱し、その温度で、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを滴下し始めた。この滴下添加を41°Cで2時間5分にわたって行い、合計232.0 g の4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを添加した。得られた生成物は、上記ビニルエーテルで半キャップ化されたジイソシアネートであり、これを室温まで冷却させた。

【0074】(c)上記(b)で得た「半キャップ化された」ジイソシアネート338.0 g (1.0モル) を反応容器に入れた。投入物を56°Cに加熱し、その温度で上記(a)で得た不飽和ポリエステルポリオールを徐々に添加し始めた。この添加を、温度を66~74°Cに保持しながら2時間にわたって続け、前記不飽和ポリエステルポリオールを合計519.4 g (2.0当量) 添加した。その反応生成物は、本発明の組成物であり、これを室温まで冷却させた。該生成物の赤外線分析によれば、残留イソシアネート官能基は全く見られなかった。生成物は、ガードナー・ホルト粘度がZ6-, ピーク分子量が1796および重量平均分子量(ポリスチレン標準を使用するGPC法)が2924であった。

【0075】上記生成物に2重量%のα, α-ジエトキシアセトフェノンを添加し、試料を、0.012号のワイヤを巻いたバーを用いてアルミニウムパネル上に塗布し、得られたフィルムに、7分間、150°F(65.6°C)でフラッシュ処理を行った。次にフィルム表面から4インチの距離に位置する、インチ当たり200ワットで作動する4箇の中圧水銀灯下に、空気中で、以下の表5に示す速度でフ

イルムを通過させて、紫外光に該フィルムをさらした。得られた硬化フィルムの性質を表5に示す。

## 【0076】

## 【表5】

<u>線速度(フット／分)</u>	<u>所見</u>
40 フット／分	硬化フィルムに 傷はなかった。
60 フット／分	硬化フィルムに 傷はなかった。
80 フット／分	硬化フィルムにわずかに傷があった。
100 フット／分	硬化フィルムにわずかに傷があった。

【0077】組成物の試料が、120° F (48.9°C) に保持された「加熱室」に2週間放置した後でも、放射線硬化することに、留意すべきである。

【0078】(発明の要約)

(A) 不飽和ポリエステル成分と、(B) 未重合の共硬化性ビニルエーテル化合物成分とを含有する液状放射線硬化性組成物であって、該不飽和ポリエステル成分が、

不飽和ポリエステルポリマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、またはそれらの混合物を包含し、該ビニルエーテル化合物成分が、該不飽和ポリエステル成分とは独立して存在するか、または該不飽和ポリエステル成分の構造に組込まれて存在するかのいずれかであり得、そして該ビニルエーテル化合物成分が、1分子当り平均して少なくとも2個のビニルエーテル基を有する、液状放射線硬化性組成物が開示されている。

【0079】本発明の液状放射線硬化性組成物のフィルムを基材に塗布すること、および、該フィルムを電離放射線および/または紫外光にさらすことによってその厚み全体に渡って該組成物を硬化させて不粘着状態にすることを包含する塗装方法もまた開示されている。

## 【0080】

【発明の効果】本発明の放射線硬化性組成物により、表面の硬化特性が改良される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平2-1716 (J P, A)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-041141  
 (43) Date of publication of application : 13.02.1996

(51) Int.CI.

 C08F283/01  
 C09D167/06  
 // C08F299/02

(21) Application number : 07-080617  
 (22) Date of filing : 05.04.1995

(71) Applicant : PPG IND INC  
 (72) Inventor : FRIEDLANDER CHARLES B  
 DIEHL DAVID A

(30) Priority

Priority number : 87 138406 Priority date : 28.12.1987 Priority country : US

**(54) RADIATION-CURABLE COMPOSITION BASED ON UNSATURATED POLYESTER AND  
 COMPOUND HAVING AT LEAST TWO VINYL ETHER GROUPS**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a liquid composition based on an unsaturated polyester polymer and an unsaturated polyester oligomer and having improved radiation curability.

**CONSTITUTION:** There is provided a liquid radiation-curable composition containing (A) an unsaturated polyester component and (B) a non-polymerized co-curable vinyl ether compound component, wherein the unsaturated polyester component includes an unsaturated polyester polymer, an unsaturated polyester oligomer, or a mixture thereof, where the vinyl ether compound component which may be separate from or structurally incorporated in the unsaturated polyester component contains at least two vinyl ether groups on the average per molecule.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	05.04.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	13.03.1997
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2705916
[Date of registration]	09.10.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	09-08634
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	22.05.1997
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office